



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 37/00, 31/18, 15/04, C11D 3/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/20608
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 1995 (03.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00227		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 1995 (23.01.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 02 851.2 31. Januar 1994 (31.01.94) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).		<i>43 3221360</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastrasse 24, D-40668 Meerbusch (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). JÜTTNER, Werner [DE/DE]; Tannenhofweg 69, D-40627 Düsseldorf (DE). VERHOLT, Hans-Wilhelm [DE/DE]; Wupperstrasse 30 d, D-40764 Langenfeld (DE). MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: FLUIDIZED-BED OXIDATION METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYCARBOXYLATES BASED ON POLYSACCHARIDES			
(54) Bezeichnung: WIRBELSCHICHT-OXIDATIONSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBOXYLATEN AUF POLYSACCHARID-BASIS			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a method of producing polycarboxylic acids or their salts based on polysaccharides by converting at least some of the primary alcohol groups in the polysaccharides into carboxyl groups by oxidation with nitrogen dioxide. The aim of the invention is to simplify the way in which the reaction is carried out while at the same time improving the yield. This is achieved essentially by virtue of the fact that the polysaccharide is reacted in a fluidized bed, fluidized by a gas containing nitrogen dioxide, at pressures of 1 to 12 bar and a temperature between the boiling point of nitrogen dioxide at the pressure used and 160°, the amount of nitrogen dioxide used, summed over the whole reaction time, being at least 2 mole equivalents relative to the alcohol groups being oxidized.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen durch Oxidation mit Stickstoffdioxid sollte unter Verbesserung der Ausbeute in seiner Reaktionsführung vereinfacht werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, daß man das Polysaccharid in einer Wirbelschicht, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist, bei Drucken von 1 bar bis 12 bar und einer Temperatur im Bereich vom Siedepunkt des Stickstoffdioxids unter dem jeweiligen Druck bis 160 °C umsetzt, wobei man Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von mindestens 2 Molequivalenten einsetzt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wirbelschicht-Oxidationsverfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten auf Polysaccharid-Basis

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch selektive Oxidation von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid in der Wirbelschicht.

Zur Herstellung von Polycarboxylaten durch oxidative Behandlung von Polysacchariden, beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen, besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. Seite 2042 ff, insbesondere Seite 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und Seite 2166 ff (Oxidisierte Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O Seite 262 bis 265.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. Seite 2124. So bewirken beispielsweise Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bekannt ist außerdem, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel, in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegend, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel

- 2 -

eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. Seite 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe bewerkstelligen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck bekannt. Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehreren Tagen betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 sind Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch Oxidation von Polysacchariden mittels gasförmigem Stickstoffdioxid bekannt, die in Abwesenheit von Suspensions- oder Lösungsmitteln durchgeführt werden können. Dies kann sich auch auf ein Wirbelschichtverfahren beziehen, obwohl sich dies dort auf den Einsatz von Intensivmischern bezieht. Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein Wirbelschicht-Oxidationsverfahren für Polysaccharide so zu realisieren, daß technisch zuverlässig Oxidationsprodukte mit gleichbleibender Qualität erhalten werden können, da die entstehenden Polycarboxylate als potentielle Builder- beziehungsweise Co-Builder-Komponenten für Wasch- und Reinigungsmittel in Frage kommen. Dies gilt auch für die Salze derartiger Polycarboxylate, insbesondere ihre wasserlöslichen Salze, da der Einsatz von oxidierten Polysaccharidverbindungen zur Waschkraftverstärkung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln an sich seit Jahrzehnten bekannt und immer wieder untersucht worden ist. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die niederländische Patentschriften NL 69 883 und NL 78 087. Der Ersatz von Builder-Systemen auf Phosphatbasis durch mit Lewis-Säuren behandelter 6-Carboxycellulose wird in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 740 339 und US 3 790 561 beschrieben. Auch die niederländische Patentanmeldung NL 70/02 500 will oxidierte Polysaccharid-Derivate als Builder-System zur Steigerung der Waschkraft in insbesondere Textilwaschmitteln einsetzen.

- 3 -

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in einem einfachen Verfahren kostengünstig in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn die Oxidationsreaktion in der Wirbelschicht mit einem Wirbelmittel, das gasförmiges Stickstoffdioxid enthält, in bestimmten Druck- und Temperaturbereichen durchgeführt wird. Die Formulierung "gasförmiges Stickstoffdioxid" umfaßt dabei auch das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid. Mengenangaben an Stickstoffdioxid jedoch bedeuten die Mengen, die sich bei rechnerisch vollständigem Verschieben des Stickstoffdioxid-Distickstofftetroxid-Gleichgewichts auf die Seite des Stickstoffdioxids ergeben.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden unter Umwandlung zumindest eines Teils, vorzugsweise mindestens 15 %, insbesondere 25 % bis 100 % der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen durch Oxidation in einer Wirbelschicht, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Reaktion bei Drucken von 0,5 bar bis 12 bar und einer Temperatur im Bereich vom Siedepunkt des Stickstoffdioxids unter dem jeweiligen Druck bis 160 °C führt und Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von mindestens 2 Molequivalenten einsetzt.

Unter Wirbelschicht soll dabei - ohne auf diese Art der Erzeugung beschränkt zu sein - die Erscheinung verstanden werden, die zu beobachten ist, wenn auf waagrechten, perforierten Böden lagerndes feinkörniges Schüttgut von unten von Gasen, als Wirbelmittel bezeichnet, durchströmt wird. In diesem Zusammenhang sei auf das Werk von D. Kunii und O. Levenspiel, Fluidization Engineering, Verlag Butterworth-Heinemann, 2. Auflage 1991, dort insbesondere die Tabelle auf den Seiten 8 und 9 sowie das Kapitel 3, verwiesen. Ein brauchbarer Reaktor für das erfindungsgemäße Verfahren ist auch die im europäischen Patent EP 051 147 B1 offenbarte Vorrichtung (Figur 1), bei der sich ein gasdurchströmtes Wirbelbett in einem Zylinder befindet, in dem eine mit Rührarmen ausgerüstete Welle rotiert.

- 4 -

Möglich ist auch der Einsatz eines Reaktors mit mehrstufiger Wirbelschicht, wie in Beránek/Rose/Winterstein, Grundlagen der Wirbelschichttechnik, Krauskopf-Verlag, 1975, Seite 72 beschrieben. Mit einer solchen Vorrichtung ist die kontinuierliche Reaktionsführung leicht möglich.

Das Wirbelmittel kann nach Durchströmen des Polysaccharids das Reaktionssystem verlassen, wird jedoch bevorzugt im Kreis geführt. Falls bei Kreislaufführung des Wirbelmittels nicht bereits von vorneherein ausreichende Mengen an Stickstoffdioxid in das Reaktionssystem eingebracht worden sind, kann es in den Kreislauf nachdosiert werden, was vorzugsweise verbrauchsabhängig geschieht. Summiert über die Reaktionszeit ist Stickstoffdioxid vorzugsweise in einer Menge von 3 Molequivalenten bis 50 Molequivalenten, insbesondere von 4 Molequivalenten bis 20 Molequivalenten, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen, im Reaktionssystem enthalten. In der Regel ist bei deren Einsatz vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen innerhalb von 2 bis 3 Stunden zu erreichen. Insbesondere bei der Reaktionsführung nach dem obengenannten Prinzip des gerührten Festbetts ist jedoch auch die Unterschreitung der genannten Molequivalentmengen bis hinunter zu 2 Molequivalenten leicht möglich.

Die Konzentration des Stickstoffdioxids im Wirbelmittel ist unkritisch, in einem Extremfall kann das gesamte Wirbelmittel aus Stickstoffdioxid bestehen. Im anderen Extremfall reicht theoretisch ein einziges Molekül Stickstoffdioxid aus, um die gewünschte Reaktion in beliebigen Maßstäben durchzuführen, wenn dieses nach seiner Umsetzung mit dem Polysaccharid im Kreis geführt und dabei reoxidiert wird. Die Reoxidation kann in einer zweiten Reaktionszone des Kreislaufsystems geschehen, beispielsweise dadurch, daß man das Wirbelmittel durch ein partikelförmiges festes, an ein festes Trägermaterial adsorbiertes oder in Flüssigkeiten gelöstes sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel leitet. Beispielsweise ist die Reoxidation mit Hilfe eines V_2O_5 -Katalysators, der mit Hilfe von Sauerstoff regeneriert werden kann, möglich. Die Reoxidation kann auch "in-situ" durch Zusetzen eines gasförmigen, sauerstoffübertragenden Oxidationsmittels, insbesondere Sauerstoff und/oder Ozon, zum Wirbelmittel vorgenommen werden.

- 5 -

In den Fällen, in denen das Wirbelmittel nicht ausschließlich aus Stickstoffdioxid besteht, enthält es gasförmiges, sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel zur Regeneration des Stickstoffdioxids und/oder Inertgas. Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlendioxid, insbesondere aber Stickstoff, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Auch die Anwesenheit von die beabsichtigte Oxidationsreaktion nicht wesentlich beeinflussenden Stickoxiden, wie Stickstoffmonoxid und Distickstoffdioxid, ist möglich. Vorzugsweise beträgt die Konzentration an Stickstoffdioxid in derartigen Wirbelmitteln 10 Vol.-% bis 98 Vol.-%, insbesondere 20 Vol.-% bis 90 Vol.-%. Diese Konzentrationen beziehen sich insbesondere auf die Ausführung des Verfahrens bei Normaldruck. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wirbelmittels ist so zu wählen, daß sich eine Wirbelschicht des Polysaccharids ausbildet, sie liegt vorzugsweise in der Größenordnung von 2 bis 10 Liter pro Stunde pro cm² des Bodens, über dem sich die Wirbelschicht ausbildet. Wenn in einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Kreislaufführung des Wirbelmittels die Menge gleichzeitig anwesenden Stickstoffdioxids die oben angegebene, über die Reaktionszeit summierte Mindestmenge unterschreitet, wird vorzugsweise gasförmiges, sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel zur Regeneration des Stickstoffdioxids verwendet. Vorzugsweise werden dazu Mischungen aus Inertgas mit Sauerstoff eingesetzt, wobei der Sauerstoffgehalt in der Gasmischung 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere 3 Vol.-% bis 10 Vol.-% beträgt. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zuführung von Sauerstoff durch das Zugeben von Luft. Das gasförmige, sauerstoffübertragende Oxidationsmittel kann in seiner Gesamtmenge zu Beginn beziehungsweise vor der Reaktion in das im Kreis geführte Gas gegeben werden oder kontinuierlich beziehungsweise in Teilen, je nach Verbrauch durch die Regeneration des Stickstoffdioxids, dosiert werden.

Die benötigte Reaktionszeit hängt bei gegebenem Polysaccharid und Stickstoffdioxidgehalt im Wirbelmittel im wesentlichen von dem gewünschten Oxidationsgrad und der Temperatur ab. Als Richtwerte können folgende Angaben dienen: Bei einer Temperatur von 50 °C und Normaldruck unter Einsatz von 12 Molequivalenten Stickstoffdioxid pro Stunde, bezogen auf zu oxidieren-

- 6 -

de Hydroxylgruppen, werden nach 30 Minuten 18 % bis 22 %, nach 60 Minuten 60 % bis 70 % und nach 1,5 Stunden 85 % bis 95 % der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen umgewandelt.

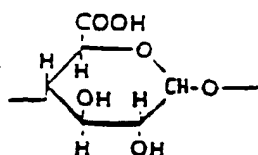
Das Hintereinanderschalten mehrerer Wirbelschichtreaktoren ist möglich, so daß das stickstoffdioxidhaltige Wirbelmittel, gegebenenfalls unter Zuführung weiteren Stickstoffdioxids, nach Verlassen des ersten Reaktors einen oder mehrere weitere Reaktoren durchströmt. Bei einer derartigen Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn sich Wirbelschichtreaktoren mit Stellen zur Reoxidation des Stickstoffdioxids abwechseln.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck im Bereich von 0,8 bar bis 9 bar, insbesondere von 1 bar bis 3 bar durchgeführt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Natur des eingesetzten Polysaccharids weitgehend unkritisch. Voraussetzungen sind lediglich, daß es primäre Alkoholgruppen enthaltende Kohlenhydrateinheiten enthält und in einer Form vorliegt, welche die Ausbildung einer Wirbelschicht zuläßt, insbesondere in Pulverform. In Frage kommen native Polyglucane, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, aber auch andere Polysaccharide, zum Beispiel Polygalactomannane wie Guaran und Carubin. Die Polysaccharide können auch in chemisch oder physikalisch modifizierter Form verwendet werden, sofern sie noch oxidierbare primäre Alkoholgruppen enthalten. Wegen der mit diesen besonders glatt ablaufenden Reaktion und aus wirtschaftlichen Gründen sind Stärken unterschiedlicher Provenienz, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke und/oder Tapiokastärke, wie sie als übliche Pulver im Handel sind, bevorzugt. Da Cellulose wegen ihrer Faserigkeit oft Probleme bei der Ausbildung einer Wirbelschicht bereitet, wird sie vorzugsweise in Form von Mikropulver eingesetzt.

Die Oxidationsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird insbesondere unter Einsatz der genannten Polyglucane vorzugsweise über einen solchen Zeitraum geführt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I

- 7 -



(I)

besteht, was einem Carboxylgruppengehalt von mindestens 4 Gew.-% entspricht.

Durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhält man Polycarboxylate auf Polyglucan-Basis, welche die oxidierten Anhydroglucoseeinheiten insbesondere der Formel I vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% im Molekül enthalten, wobei als weiterer Vorteil keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen. Die Obergrenze des Gehaltes an Einheiten gemäß Formel I liegt bei 100 Mol-%, insbesondere bei etwa 95 Mol-%. Bevorzugt werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Polycarboxylate hergestellt, welche Einheiten gemäß Formel I im Bereich von 70 Mol-% bis 100 Mol-%, entsprechend einem Carboxylgruppengehalt von bis zu ca. 25 Gew.-%, aufweisen.

Im Falle daß das zu oxidierende Polysaccharid zur Agglomeration und zur in der Fließbetttechnik gefürchteten Kanalbildung neigt, kann sein Fließverhalten durch den Zusatz geringer Mengen von insbesondere festen Additiven, zu denen beispielsweise Magnesiumoxid, Calciumfluorid, Calciumphosphat oder Kieselgel, insbesondere das unter dem Namen Aerosil(R) vertriebene Siliziumdioxid gehören, signifikant verbessert werden. In dieser Hinsicht hohe Effekte werden bereits beim Einsatz niedriger Additivmengen von vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, erreicht. Das eingesetzte Polysaccharid enthält vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% Wasser.

Zur Illustration der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Kreislaufführung des Wirbelmittels sei auf Figur 1 verwiesen. Diese zeigt einen mit einer Filterplatte (2) versehenen temperierbaren Reaktor (1), in dem sich das zu oxidierende Polysaccharid (3) befindet. Über eine Pumpe (5) wird das stickstoffdioxidhaltige Wirbelmittel aus einem Vorratsbehälter (4) durch den Reaktor (1) und im Kreis zurück gepumpt. In den Wirbelmittelkreislauf, beispielsweise dem Reaktor (1) nachgeschaltet, können

Flaschen zum Druckausgleich (6) geschaltet werden, die mittels einer Sperrflüssigkeit (7) den gewünschten Reaktionsdruck aufrechterhalten. Vorteilhafterweise ist ein beheizter Gasauslaß zur Vermeidung der Wasser-Kondensation im Reaktor vorhanden.

Nach der Oxidationsreaktion kann das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und über Wasserwasch- und Filtrationsprozesse gereinigt und in fester Form isoliert werden. Ein erheblicher Teil der bei Reaktionsende im Reaktionssystem vorliegenden Stickoxide kann über Entgasungsprozesse entfernt werden; so führt im Regelfall bereits eine einfache Vakuumbehandlung der Reaktionsmischung ohne wäßrige Aufarbeitung zu Produkten mit akzeptabel niedrigen Nitrit- und Nitratgehalten.

Im Anschluß an die Oxidationsreaktion und die gewünschtenfalls vorgenommene Aufarbeitung ist es möglich, wenigstens einen Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einem basischen Reagenz zu neutralisieren, das heißt von der Säure- in die Salzform zu überführen. Als Neutralisationsmittel wird vorzugsweise eine wäßrige Lösung, die Alkalihydroxid, Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, verwendet. Auch direkt im Anschluß an die Oxidationsreaktion ist die Neutralisation möglich, beispielsweise durch Begasen des Reaktionsgefäßes mit Ammoniak. Die Salzbildung ist auch unter reduzierenden Bedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Natriumborhydrid, möglich. Vorzugsweise wird das Neutralisationsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß sämtliche Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts in die Salzform überführt werden. Dabei ist sowohl die Zugabe des Oxidationsproduktes zum Neutralisationsmittel als auch die Zugabe des Neutralisationsmittels zum Oxidationsprodukt möglich. Die Salzbildung kann auch unter den Bedingungen der Anwendung beziehungsweise Weiterverarbeitung der Polycarboxylate in deren Säureform erfolgen, beispielsweise bei der Herstellung oder dem Einsatz von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch übliche alkalische Bestandteile derartiger Mittel.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate werden vorzugsweise als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In derartigen Mitteln werden sie vorzugsweise als Co-

- 9 -

Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, die anorganischen Builder als Haupt-Builder enthalten, verwendet. Besonders bevorzugt werden sie in letztgenannten Mitteln verwendet, die Zeolith-NaA, wie er beispielsweise im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist, und/oder Schichtsilikate, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 164 514 beschrieben sind, als Haupt-Builder und erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonsäuren oder deren Salze in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthalten. Die Zusammensetzung der Wasch-und/oder Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

Beispiele

Beispiel 1:

In der in Figur 1 dargestellten Apparatur wurde Stärke (3) oxidiert. 67,5 Gew.-Teile Kartoffelstärke, Feuchtigkeitsgehalt 4 Gew.-%, wurden mit 0,5 Gew.-% Aerosil(R) gemischt und in den Reaktor (1) gefüllt (Höhe 60 cm, \varnothing 40 mm). Im Vorratsbehälter (4) befanden sich 50 Gew.-Teile N_2O_4/N_2O (Gleichgewichtsgemisch bei Raumtemperatur). Aus dem Gasraum des Vorratsbehälters wurde Stickstoffdioxid mit einer Pumpe (5) mit einer zur Fluidisierung ausreichenden Geschwindigkeit durch die Stärke in den Vorratsbehälter zurückgepumpt. Durch Eintauchen des Reaktors (1) in ein Heizbad wurde die Temperatur im Fließbett auf 50 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur wurde das Stickstoffdioxid 5 Stunden lang im Kreislauf geführt. Anschließend wurden die Schlauchverbindungen zwischen Reaktor (1) und Vorratsbehälter (4) sowie zwischen der Pumpe (5) und dem Vorratsbehälter (4) gelöst. Mittels der Pumpe (5) wurde dann Luft zum Abkühlen des Reaktionsgutes und zum Ausblasen von Stickoxiden durch das Oxidationsprodukt geführt. Das Produkt wurde mit Wasser nitrit- und nitratfrei gewaschen, anschließend entwässert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde eine Polycarbonsäure als weißes, frei fließendes Pulver. Zur Bestimmung der Säurezahl wurde die Polycarbonsäure in überschüssiger ethanolischer Kalilauge gelöst und der Laugenüberschuß nach 20 Stunden mit Salzsäure zurücktitriert. Die Angabe der Säurezahl erfolgt in Milligramm KOH pro Gramm Polysaccharid-Oxidat. Das Produkt wies eine Säurezahl von 260 auf, was einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,8 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseinheit entspricht.

Beispiel 2:

Der Reaktor des Beispiels 1 wurde an der Gaseintrittsseite an ein Vorratsgefäß für flüssiges Distickstoffdioxid und an der Gasaustrittsseite an zwei hintereinander geschaltete, mittels einer Kohlendioxid/Aceton-Kältemischung gekühlte Kühlfallen angeschlossen. Der Reaktor wurde mit einer Mischung aus 60 Gew.-Teilen Kartoffelstärke und 0,6 Gew.-Teilen Aerosil(R) beschickt. In das Vorratsgefäß wurden 100 Gew.-Teile flüssiges Distick-

stofttetroxid gefüllt. Durch den Gasraum des mit Eiswasser gekühlten Vorratsgefäßes wurde Luft, die sich dabei mit Stickstoffdioxid anreicherte, in den Reaktor mit einer für die Fluidisierung der Stärke ausreichenden Strömungsgeschwindigkeit geleitet. Aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom wurde nicht umgesetztes Stickstoffdioxid in den Kühlfallen auskondensiert. Die fluidisierte Stärke wurde durch Außenbeheizung des Reaktors auf 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Gasstrom 5 Stunden lang durch das Fließbett geführt. Anschließend wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet. Das als weißes Pulver resultierende Produkt hatte eine Säurezahl von 154, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,46 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Beispiel 3:

Die Oxidation der Stärke wurde in einer zylindrischen, mit einer für Gase durchlässigen porösen Bodenplatte versehenen Glasapparatur durchgeführt, die zu Zwecken der Wärmezufuhr oder -abfuhr mit einem zweiten Mantel umgeben war, durch welchen ein Heiz-/Kühlmedium gepumpt werden konnte. 51,4 Gew.-Teile Weizenstärke mit einem Wassergehalt von 5 Gew.-% wurden mit 1 Gew.-% Aerosil gemischt und in den Reaktor gefüllt. Die Stärke wurde mit einem für eine Fluidisierung ausreichenden Stickstoffstrom durchströmt und auf eine Temperatur von 48 °C erwärmt. Danach wurde das Fließbett mit einem NO₂/N₂O₄-Gasstrom bei einer Durchflußmenge von 50 Volumenteilen pro Stunde beaufschlagt und die Stickstoffmenge auf 5 Volumenteile pro Stunde reduziert. Die Reaktionstemperatur wurde auf 50 °C eingeregelt. Nach zwei Stunden wurde die NO₂/N₂O₄-Zufuhr beendet und Stickoxide wurden aus der oxidierten Stärke mittels eines Stickstoffstromes ausgetrieben. Das Rohprodukt wurde wie im Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet. Das Produkt hatte eine Säurezahl von 334, die einem durchschnittlichen Gehalt von ca. 1,04 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit entspricht.

Beispiele 4 bis 9:

Wie im Beispiel 3 beschrieben, wurde unter den in der nachfolgenden Tabelle beschriebenen Bedingungen Stärke oxidiert und aufgearbeitet. Angegeben ist auch der Gehalt an Carboxylgruppen, charakterisiert durch die Säurezahl, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

- 12 -

Nr.	Stärke [g]	Temperatur [°C]	NO ₂ [l/h]	N ₂ [l/h]	Zeit [min]	Säure- zahl
4	51,4	50	60	-	40	95
					70	190
					100	260
					130	310
					160	329
					190	359
5	51,4	50	50	5	40	56
					100	-
					130	334
					160	-
					190	373
					220	388
6	50,9	50	50	5	35	64
					65	210
					95	284
					125	335
					180	360
7	50,9	50	40	20	40	19
					70	60
					100	140
					130	219
					160	284
					190	313
8	101,8	50	40	10	55	26
					85	168
					115	244
					145	297
					190	320
9	50,9	50	20	4	24	6
					54	78
					84	198
					114	268
					144	318
					200	330

Bezugszeichenliste:

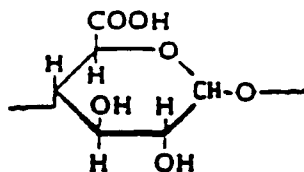
- 1 Reaktor
- 2 Filterplatte
- 3 Polysaccharid
- 4 Vorratsbehälter
- 5 Pumpe
- 6 Druckausgleich
- 7 Sperrflüssigkeit

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen durch Oxidation in einer Wirbelschicht, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei Drucken von 0,5 bar bis 12 bar und einer Temperatur im Bereich vom Siedepunkt des Stickstoffdioxids unter dem jeweiligen Druck bis 160 °C führt und Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von mindestens 2 Molequivalenten einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 15 %, insbesondere 25 % bis 100 % der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen umwandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Stickstoffdioxid, bezogen auf zu oxidierende Alkoholgruppen und summiert über die Reaktionszeit, in einer Menge von 3 Molequivalenten bis 50 Molequivalenten, insbesondere von 4 Molequivalenten bis 20 Molequivalenten einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wirbelmittel im Kreis führt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelmittel gasförmiges, sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel, insbesondere Sauerstoff, und/oder Inertgas, insbesondere Stickstoff, enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Stickstoffdioxid 10 Vol.-% bis 98 Vol.-%, insbesondere 20 Vol.-% bis 90 Vol.-% beträgt.

- 15 -

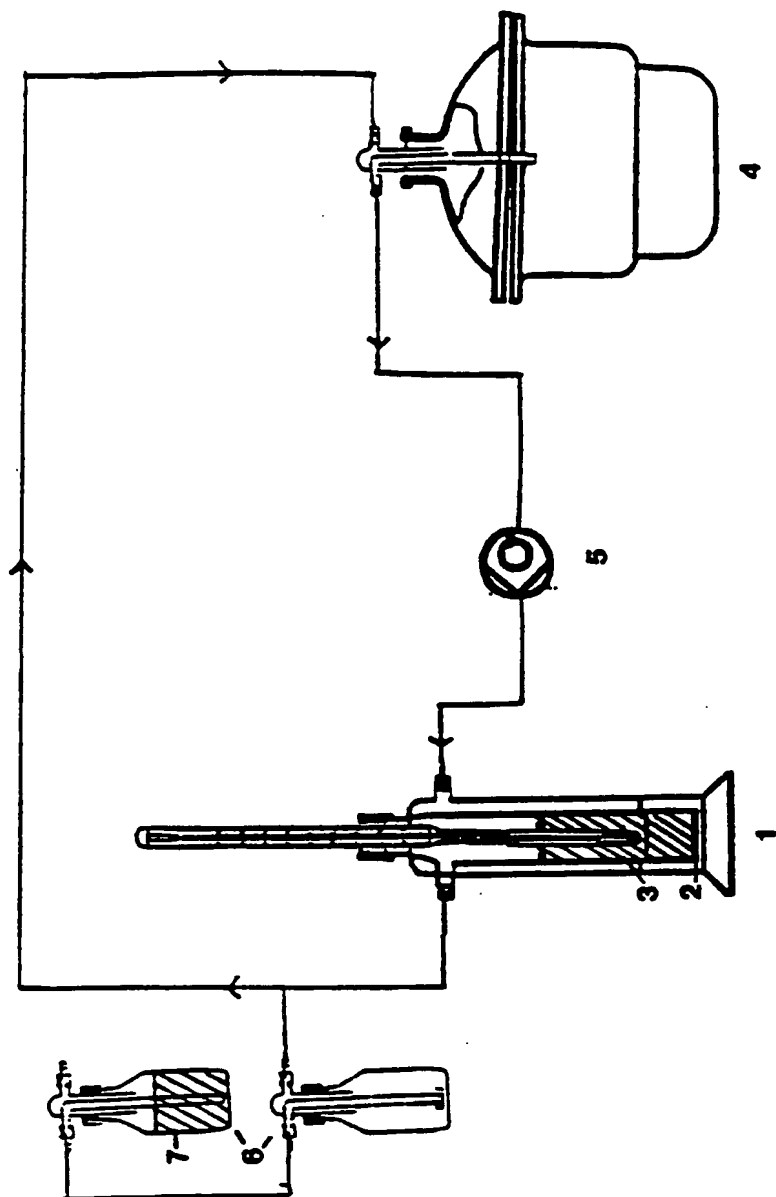
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reoxidation des Stickstoffdioxids in einer zweiten Reaktionszone des Kreislaufsystems oder "in-situ" durch Zusetzen eines gasförmigen, sauerstoffübertragenden Oxidationsmittels zum Wirbelmittel vornimmt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei einem Druck im Bereich von 0,8 bar bis 9 bar, insbesondere von 1 bar bis 3 bar durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zu oxidierendes Polysaccharid Stärke, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke und/oder Tapiokastärke, einsetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man es über einen solchen Zeitraum führt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß oxidierte Anhydroglucoseeinheiten der Formel I vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% im Molekül enthalten sind.
12. Verwendung der nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polycarboxylate als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08B37/00 C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 16110 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19 August 1993 cited in the application see abstract see page 5, line 24 - line 34 see page 6, line 22 - line 33 see page 7, line 6 - line 22 see page 12 - page 13; example 11 see claims 1-3,14-24 ---	1,2,5,6, 8-12
A	DE,C,941 282 (H. PAULING) 8 March 1956 see page 1, line 19 - page 2, line 3 see example 1 --- -/--	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 1995

Date of mailing of the international search report

03. 05. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00227

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 291 788 (CPC INTERNATIONAL INC.) 18 June 1976 see page 4, line 23 - line 27 see page 12, line 37 - page 13, line 2 see page 14, line 2 - line 7 ---	1
A	US,A,2 472 590 (W. O. KENYON ET AL.) 7 June 1949 cited in the application ---	
A	FR,A,1 179 539 (VEB FIMFABRIK AGFA WOLFEN) 26 May 1959 see page 1, left column, line 39 - line 41 see page 2, right column -----	1,5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9316110	19-08-93	DE-A- 4203923 EP-A- 0625992	12-08-93 30-11-94
DE-C-941282		NONE	
FR-A-2291788	18-06-76	US-A- 3967975 US-A- 4021927 AT-B- 369667 AT-B- 369288 AU-A- 8691975 AU-A- 8693875 BE-A- 835887 BE-A- 835888 CA-A- 1069277 CA-A- 1069275 CH-A- 613874 CH-A- 620839 DE-A- 2552881 DE-A- 2552891 FR-A, B 2291787 GB-A- 1498206 GB-A- 1482869 JP-A- 51076169 JP-C- 1245138 JP-A- 51077579 JP-B- 59003200 NL-A- 7513763 NL-A- 7513765 SE-B- 408020 SE-A- 7513172 SE-B- 416023 SE-A- 7513173	06-07-76 10-05-77 25-01-83 27-12-82 02-06-77 02-06-77 25-05-76 25-05-76 08-01-80 08-01-80 31-10-79 31-12-80 02-06-77 26-05-76 18-06-76 18-01-78 17-08-77 01-07-76 25-12-84 05-07-76 23-01-84 28-05-76 28-05-76 14-05-79 26-05-76 24-11-80 26-05-76
US-A-2472590	07-06-49	NONE	
FR-A-1179539	26-05-59	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00227

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C08B37/00	C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C08B C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 16110 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19. August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 24 - Zeile 34 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 33 siehe Seite 7, Zeile 6 - Zeile 22 siehe Seite 12 - Seite 13; Beispiel 11 siehe Ansprüche 1-3,14-24 ---	1,2,5,6, 8-12
A	DE,C,941 282 (H. PAULING) 8. März 1956 siehe Seite 1, Zeile 19 - Seite 2, Zeile 3 siehe Beispiel 1 --- -/--	1,5
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. April 1995		03. 05. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00227

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 291 788 (CPC INTERNATIONAL INC.) 18. Juni 1976 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 27 siehe Seite 12, Zeile 37 - Seite 13, Zeile 2 siehe Seite 14, Zeile 2 - Zeile 7 ---	1
A	US,A,2 472 590 (W. O. KENYON ET AL.) 7. Juni 1949 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	FR,A,1 179 539 (VEB FIMFABRIK AGFA WOLFEN) 26. Mai 1959 siehe Seite 1, linke Spalte, Zeile 39 - Zeile 41 siehe Seite 2, rechte Spalte -----	1,5,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00227

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9316110	19-08-93	DE-A- 4203923 EP-A- 0625992	12-08-93 30-11-94
DE-C-941282		KEINE	
FR-A-2291788	18-06-76	US-A- 3967975 US-A- 4021927 AT-B- 369667 AT-B- 369288 AU-A- 8691975 AU-A- 8693875 BE-A- 835887 BE-A- 835888 CA-A- 1069277 CA-A- 1069275 CH-A- 613874 CH-A- 620839 DE-A- 2552881 DE-A- 2552891 FR-A, B 2291787 GB-A- 1498206 GB-A- 1482869 JP-A- 51076169 JP-C- 1245138 JP-A- 51077579 JP-B- 59003200 NL-A- 7513763 NL-A- 7513765 SE-B- 408020 SE-A- 7513172 SE-B- 416023 SE-A- 7513173	06-07-76 10-05-77 25-01-83 27-12-82 02-06-77 02-06-77 25-05-76 25-05-76 08-01-80 08-01-80 31-10-79 31-12-80 02-06-77 26-05-76 18-06-76 18-01-78 17-08-77 01-07-76 25-12-84 05-07-76 23-01-84 28-05-76 28-05-76 14-05-79 26-05-76 24-11-80 26-05-76
US-A-2472590	07-06-49	KEINE	
FR-A-1179539	26-05-59	KEINE	

A Fluidized-Bed Oxidation Process for the Production of Polysaccharide-Based Polycarboxylates

This invention relates to a process for the production of polycarboxylates by selective oxidation of polysaccharides with nitrogen dioxide in a fluidized-bed.

5 The production of polycarboxylates by oxidative treatment of polysaccharides, for example cellulose, starch and dextrans, is widely known, cf. for example Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987), Vol. E 20, Makromolekulare Stoffe, Sub-chapter "Polysaccharid-Derivate (Polysaccharide Derivatives)", by Dr. K. Engelskirchen, loc. cit., pages 2042 et seq., more especially pages 2124
10 et seq. (Oxidation Products of Cellulose) and pages 2166 et seq. (Oxidized Starches), and "Cellulose Chemistry and its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, more particularly T.P. Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Chapter 10) and the extensive literature cited therein, loc. cit., pages 262 to 265.

15 Broadly speaking, it may be said that there are various oxidizing agents for the oxidation of polysaccharides, more especially polyglucosans synthesized solely from glucose. They include, for example, (atmospheric) oxygen, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite or bromite, periodic acid or periodates, lead(IV) acetate, nitrogen dioxide and cerium(IV) salts. These
20 oxidizing agents react very differently with the anhydroglucose units, cf. for example the formula schemes in Houben-Weyl, loc. cit. Pages 2124. For example, periodates or lead(IV) acetate promote C-C cleavage of the anhydroglucose rings. So-called 2,3-dialdehyde cellulose is obtained from cellulose, dialdehyde starch being similarly obtained from starch. It is also
25 known that, where nitrogen dioxide is exposed to the action of cellulose, oxidation of the primary alcohol group to the carboxyl group is by far the

predominant reaction. The oxidizing agent, generally present in equilibrium with dinitrogen tetroxide, may be used in gaseous form or in the form of a solution in an inert organic solvent, cf. also Houben-Weyl, loc. cit., page 2125 and the primary literature cited in this connection therein. Starting out from starch also, the primary alcohol group of the anhydroglucose units can be oxidized substantially selectively to the carboxyl group. Thus, the oxidation of starch with gaseous nitrogen dioxide or with nitrogen dioxide dissolved in water or in various organic solvents at room temperature and normal pressure is known from **US 2,472,590**. Under these conditions, substantially complete conversion of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups is only achieved after very long reaction times which, in some cases, can be as long as several days. In addition, large quantities of nitrogen dioxide, based on the polysaccharide to be oxidized, are required in the known processes.

Processes for the production of polycarboxylates by oxidation of polysaccharides with gaseous nitrogen dioxide, which may be carried out in the absence of suspending agents or solvents, are known from International patent application **WO 93/16110**. The same can also apply to a fluidized-bed process although this does involve the use of intensive mixers. The problem addressed by the present invention was to provide a fluidized-bed oxidation process for polysaccharides which would give oxidation products of consistent quality in a technically dependable manner because the polycarboxylates formed would be potentially suitable as builder or co-builder components for detergents. The same also applies to the salts of such polycarboxylates, more particularly their water-soluble salts, because the use of oxidized polysaccharide compounds for boosting the performance of detergents and/or cleaning compositions has basically been known for decades and has been repeatedly investigated, cf. for example Dutch patents **NL 69 883** and **NL 78 087**. The replacement of phosphate-based builder systems by 6-carboxycellulose treated with Lewis acids is described in **US**

3,740,339 and in US 3,790,561. Dutch patent application NL 70/02 500 also seeks to use oxidized polysaccharide derivatives as a builder system for enhancing the washing power of, above all, laundry detergents.

5 The teaching according to the invention is based on the surprising observation that polycarboxylates can be inexpensively obtained in high yields from polysaccharides by a simple process providing the oxidation reaction is carried out in a fluidized bed with a fluidizing medium containing gaseous nitrogen dioxide under certain temperature and pressure conditions. The expression "gaseous nitrogen dioxide" also encompasses the equilibrium
10 mixture of nitrogen dioxide and its dimer dinitrogen tetroxide present under the particular reaction conditions. However, quantities mentioned in reference to nitrogen dioxide are the quantities present in the event of theoretically complete displacement of the nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide equilibrium to the nitrogen dioxide side.

15 Accordingly, the present invention relates to a process for the production of polycarboxylic acids or salts thereof from polysaccharides by conversion of at least part, preferably at least 15% and more preferably 25% to 100%, of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups and optionally at least partial neutralization of the carboxylic acid
20 groups formed by oxidation in a fluidized bed of which the fluidizing medium is a gas containing nitrogen dioxide, characterized in that the reaction is carried out under pressures of 0.5 bar to 12 bar and at a temperature in the range from the boiling point of the nitrogen dioxide under the particular pressure to 160°C and in that nitrogen dioxide is used in a quantity of at least
25 2 mole equivalents, based on the alcohol groups to be oxidized and totalled over the reaction time.

In the context of the invention, a fluidized bed is understood - without being confined to this method of production - to be the phenomenon which is observed when gases known as fluidizing media flow from below through fine-
30 particle loose material arranged on horizontal perforated plates, cf. the book

by D. Kunii and O. Levenspiel, **Fluidization Engineering, Butterworth-Heinemann, 2nd Edition, 1991**, more particularly the Table on pages 8 and 9 and Chapter 3. A useful reactor for the process according to the invention is also the reactor disclosed in **EP 051 147 B1** (Fig. 1), in which a gas-fluidized bed is accommodated in a cylinder in which rotates a shaft equipped with stirring arms. It is also possible to use a reactor with a multistage fluidized bed of the type described in **Beránek/Rose/Winterstein, Grundlagen der Wirbelschichttechnik, Krauskopf-Verlag, 1975, page 72**. The reaction may readily be carried out continuously in a reactor of this type.

After flowing through the polysaccharide, the fluidizing medium may leave the reaction system although it is preferably circulated. If, in cases where the fluidizing medium is circulated, sufficient quantities of nitrogen dioxide have not been introduced into the reaction system from the outset, nitrogen dioxide may be subsequently introduced into the circuit, preferably as a function of its consumption. Totalled over the reaction time, nitrogen dioxide is present in the reaction system preferably in a quantity of 3 mole equivalents to 50 mole equivalents and more preferably in a quantity of 4 mole equivalents to 20 mole equivalents, based on the alcohol groups to be oxidized. In general, the primary alcohol groups are completely converted into carboxyl groups in 2 to 3 hours where nitrogen dioxide is used. However, where the reaction is carried out on the above-mentioned principle of the stirred fixed bed, the nitrogen dioxide may also be used in quantities below the mole-equivalent quantities mentioned above, i.e. in quantities of down to 2 mole equivalents.

The concentration of the nitrogen dioxide in the fluidizing medium is not critical. In one extreme case, the entire fluidizing medium may consist of nitrogen dioxide. In the other extreme case, a single molecule of nitrogen dioxide is theoretically sufficient to carry out the required reaction on any scale providing it is circulated and re-oxidized in the process after its reaction with the polysaccharide. Re-oxidation may be carried out in a second

reaction zone of the circulation system, for example by passing the fluidizing medium through a particulate, solid oxygen-transferring oxidizing agent absorbed onto a solid support or dissolved in liquids. For example, re-oxidation can be carried out using a V_2O_5 catalyst which may be regenerated with oxygen. Re-oxidation may also be carried out in situ by addition of a gaseous oxygen-transferring oxidizing agent, more especially oxygen and/or ozone, to the fluidizing medium.

In cases where the fluidizing medium does not consist solely of nitrogen dioxide, it contains gaseous oxygen-transferring oxidizing agent to regenerate the nitrogen dioxide and/or inert gas. Suitable inert gases, i.e. gases which do not react under the particular process conditions required, include noble gases, such as helium or argon, and carbon dioxide, but especially nitrogen, and also mixtures of such gases. The presence of nitrogen oxides which do not significantly affect the intended oxidation reaction, such as nitrogen monoxide and dinitrogen dioxide, is also possible. The concentration of nitrogen dioxide in fluidizing media such as these is preferably from 10% by volume to 98% by volume and more preferably from 20% by volume to 90% by volume. These concentrations apply in particular where the process is carried out under normal pressure. The flow rate of the fluidizing medium has to be selected in such a way that a fluidized bed of the polysaccharide is formed and is preferably of the order of 2 to 10 liters per hour per cm^2 of the plate above which the fluidized bed is formed. If, in one embodiment of the process according to the invention where the fluidizing medium is circulated, the quantity of nitrogen dioxide simultaneously present is below the above-mentioned minimum quantity totalled over the reaction time, gaseous oxygen-transferring oxidizing agent is preferably used to regenerate the nitrogen dioxide. Mixtures of inert gas with oxygen are preferably used for this purpose, the oxygen content in the gas mixture being from 1% by volume to 30% by volume and, more particularly, from 3% by volume to 10% by volume. In one preferred embodiment of the process

according to the invention, oxygen is introduced through the addition of air. The gaseous oxygen-transferring oxidizing agent may be introduced into the circulated gas in its entirety at the beginning of or before the reaction or may be added continuously or in portions according to the amount consumed by regeneration of the nitrogen dioxide.

For a given polysaccharide and nitrogen dioxide content in the fluidizing medium, the necessary reaction time is essentially determined by the required degree of oxidation and by the temperature. The following figures may serve as a guide: at a temperature of 50°C and under normal pressure using 12 mole equivalents of nitrogen dioxide per hour, based on the hydroxyl groups to be oxidized, 18 to 22% of the primary alcohol groups are converted into carboxyl groups after 30 minutes, 60 to 70% after 60 minutes and 85 to 95% after 1.5 hours.

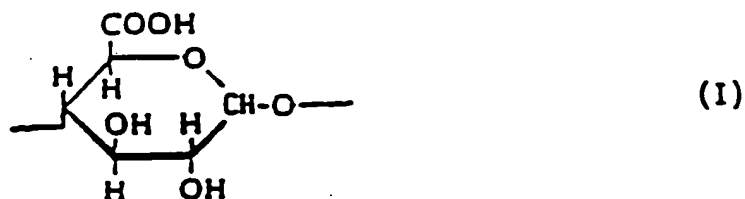
Several fluidized-bed reactors may be arranged in tandem so that, after leaving the first reactor, the fluidizing medium containing nitrogen dioxide flows through one or more following reactors, optionally with introduction of more nitrogen dioxide. In this particular embodiment, fluidized-bed reactors preferably alternate with stations for re-oxidation of the nitrogen dioxide.

The process according to the invention is preferably carried out under a pressure of 0.8 bar to 9 bar and more preferably under a pressure of 1 bar to 3 bar.

The nature of the polysaccharide used is largely unimportant to the process according to the invention. The only requirement is that it should contain carbohydrate units with primary alcohol groups and should be present in a form which allows the development of a fluidized bed, more particularly in powder form. Suitable polysaccharides are native polyglucans, more especially starch and/or cellulose, and also other polysaccharides, for example polygalactomannans, such as guarane and carubin. The polysaccharides may also be used in chemically or physically modified form providing

they still contain oxidizable primary alcohol groups. By virtue of the particularly smooth reaction with these primary alcohol groups and also for economic reasons, starches of various origin, more particularly potato starch, wheat starch, corn starch and/or tapioca starch, which are commercially available in powder form, are preferred. Since cellulose often presents problems in regard to the formation of a fluidized bed on account of its fibrous character, it is preferably used in the form of a micropowder.

The oxidation reaction on which the process according to the invention is based is carried out in particular using the polyglucans mentioned, preferably over such a period that, on a statistical average, at least 15 mole-% of the oxidation product consists of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I:



which corresponds to a carboxyl group content of at least 4% by weight.

One process according to the invention gives polyglucan-based polycarboxylates which contain the oxidized anhydroglucose units corresponding in particular to formula I preferably in a quantity of at least 25 mole-% and more preferably in a quantity of at least 35 mole-% in the molecule, another advantage being that there are no significant quantities of other secondary oxidation products. The upper limit to the content of units corresponding to formula I is at 100 mole-% and, more particularly, at around 95 mole-%. Polycarboxylates containing units corresponding to formula I in quantities of 70 mole-% to 100 mole-%, corresponding to a carboxyl group content of up to about 25% by weight, are preferably produced by the process according to the invention.

In case the polysaccharide to be oxidized tends to agglomerate and to

form the channels so undesirable in fluidized-bed technology, its flow behavior can be significantly improved by the addition of small quantities of, in particular, solid additives, including for example magnesium oxide, calcium fluoride, calcium phosphate or silica gel, more particularly the silicon dioxide marketed under the name of Aerosil®. Significant effects in this regard are even achieved with only small quantities of additive of, preferably, 0.1% by weight to 5% by weight and, more preferably, 0.25% by weight to 1% by weight, based on the polysaccharide to be oxidized. The polysaccharide used preferably contains no more than 15% by weight and, more particularly, no more than 10% by weight of water.

The embodiment of the process according to the invention in which the fluidizing medium is circulated is illustrated in Fig. 1 which shows a temperature-controlled reactor (1) provided with a filter plate (2) in which the polysaccharide (3) to be oxidized is accommodated. The fluidizing medium containing nitrogen dioxide is pumped through the reactor (1) from a storage vessel (4) and back again in a circuit by a pump (5). Pressure-equalizing bottles (6), which maintain the required reaction pressure by means of a sealing liquid (7), may be placed in the fluidizing medium circuit, for example following the reactor (1). A heated gas outlet is advantageously present to avoid the condensation of water in the reactor.

After the oxidation reaction, the reaction mixture may be taken up in water, purified by washing with water and filtration and isolated in solid form. A considerable proportion of the nitrogen oxides present in the reaction system at the end of the reaction may be removed by degassing processes. Thus, a simple vacuum treatment of the reaction mixture generally leads to products with acceptably low nitrite and nitrate contents without any need for washing with water.

After the oxidation reaction and working up, if any, the carboxyl groups of the oxidation product may be at least partly neutralized by treatment with a basic reagent, i.e. converted from the acid into the salt form. An aqueous

solution containing alkali metal hydroxide, ammonium hydroxide and/or organic base is preferably used as the neutralizing agent. Neutralization may also be carried out immediately after the oxidation reaction, for example by purging the reaction vessel with gaseous ammonia. Salt formation may also
5 be carried out under reducing conditions, for example using sodium borohydride. The neutralizing agent is preferably used in such quantities that all the carboxyl groups of the oxidation product are converted into the salt form. The oxidation product may be added to the neutralizing agent or vice versa. Salt formation may even be carried out under the conditions where the
10 polycarboxylates are used or further processed in their acid form, for example in the production or use of detergents or cleaners by typical alkaline components thereof.

The polycarboxylates produced by the process according to the invention are preferably used as builders or co-builders in detergents or
15 cleaners. In formulations such as these, they are preferably used as co-builders in quantities of 0.5% by weight to 10% by weight and, more particularly, in quantities of 2% by weight to 7% by weight, based on the total weight of the formulation containing inorganic builders as principal builders. They are used with particular preference in corresponding formulations which
20 contain zeolite NaA, as described for example in connection with laundry detergents in **DE 24 12 837**, and/or the layer silicates described in European patent application **EP 164 514** as principal builders and polycarboxylic acids produced in accordance with the invention or salts thereof in quantity ratios of 2:1 to 5:1. The composition of the detergents and/or cleaners may
25 otherwise be selected virtually as required within the limits of known formulations.

Examples

Example 1

Starch (3) was oxidized in the reactor illustrated in Fig. 1. 67.5 parts
5 by weight of potato starch, moisture content 4% by weight, were mixed with
0.5% by weight of Aerosil® and introduced into the reactor (1) (height 60 cm,
diameter 40 mm). The storage vessel (4) contained 50 parts by weight of
 N_2O_4/NO_2 (equilibrium mixture at room temperature). From the gas space of
the storage vessel, nitrogen dioxide was pumped back through the starch into
10 the storage vessel by a pump (5) at a rate sufficient for fluidization. By
immersing the reactor (1) in a heating bath, the temperature in the fluidized
bed was adjusted to 50°C. The nitrogen dioxide was circulated for 5 hours
at that temperature. The hose connections between the reactor (1) and the
storage vessel (4) and between the pump (5) and the storage vessel (4) were
15 then undone. Air was then passed through the oxidation product by the pump
(5) to cool the reaction product and to blow out nitrogen oxides. The product
was washed with water until free from nitrite and nitrate, subsequently freed
from water and then dried in vacuo at 50°C. A polycarboxylic acid was
obtained in the form of a white free-flowing powder. To determine the acid
20 value, the polycarboxylic acid was dissolved in excess ethanolic potassium
hydroxide and, after 20 hours, the excess hydroxide was back-titrated with
hydrochloric acid. The acid value is expressed in milligrams of KOH per gram
of polysaccharide oxidate. The product had an acid value of 260 which
corresponds to an average content of around 0.8 carboxyl groups per
25 anhydroglucose unit.

Example 2

The reactor of Example 1 was connected on the gas inlet side to a
storage vessel for liquid dinitrogen dioxide and, on the gas outlet side, to two
30 cold traps arranged in tandem which were cooled with a refrigerating mixture

of carbon dioxide and acetone. The reactor was charged with a mixture of 60 parts by weight of potato starch and 0.6 part by weight of Aerosil®. 100 Parts by weight of liquid dinitrogen tetroxide were introduced into the storage vessel. Through the gas space of the storage vessel cooled with ice water, air was passed into the reactor at a flow rate sufficient to fluidize the starch, becoming enriched with nitrogen dioxide in the process. Unreacted nitrogen dioxide was condensed out from the gas stream leaving the reactor in the cold traps. The fluidized starch was heated to 50°C by external heating of the reactor. The gas stream was passed through the fluidized bed for 5 hours at that temperature, followed by working up as described in Example 1. The product obtained in the form of a white powder had an acid value of 154, corresponding to an average content of around 0.46 carboxyl groups per anhydroglucose unit.

Example 3

Oxidation of the starch was carried out in a cylindrical glass apparatus which was provided with a porous base plate permeable to gases and which, for the supply or dissipation of heat, was surrounded by a second jacket through which a heating/cooling medium could be pumped. 51.4 Parts by weight of wheat starch with a water content of 5% by weight were mixed with 1% by weight of Aerosil and the resulting mixture introduced into the reactor. Nitrogen was passed through the starch at a flow rate sufficient for fluidization, the starch being heated to a temperature of 48°C. An $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ gas stream was then passed through the fluidized bed at a flow rate of 50 parts by volume per hour, the nitrogen flow rate being reduced to 5 parts by volume per hour. The reaction temperature was adjusted to 50°C. After 2 hours, the introduction of $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ was stopped and nitrogen oxides were driven out from the oxidized starch by a stream of nitrogen. The crude product was worked up as described in Example 1. The product had an acid value of 334, corresponding to an average content of around 1.04 carboxyl groups per

anyhydroglucose unit.

Examples 4 to 9

As described in Example 3, starch was oxidized and worked up under the conditions described in the following Table which also shows the content of carboxyl groups characterized by the acid value as a function of the reaction time.

No.	Starch [g]	Temperature [°C]	NO ₂ [l/h]	N ₂ [l/h]	Time [mins.]	Acid value
4	51.4	50	60	-	40	95
					70	190
					100	260
					130	310
					160	329
					190	359
5	51.4	50	50	5	40	56
					100	-
					130	334
					160	-
					190	373
					220	388
6	50.9	50	50	5	35	64
					65	210
					95	284
					125	335
					180	360
7	50.9	50	40	20	40	19
					70	60
					100	140
					130	219
					160	284
					190	313
8	101.8	50	40	10	55	26
					85	168
					115	244
					145	297
					190	320
9	50.9	50	20	4	24	6
					54	78
					84	198
					114	268
					144	318
					200	330

List of Reference Numerals

- 1 Reactor**
- 2 Filter plate**
- 3 Polysaccharide**
- 4 Storage vessel**
- 5 Pump**
- 6 Pressure equalization**
- 7 Sealing liquid**

CLAIMS

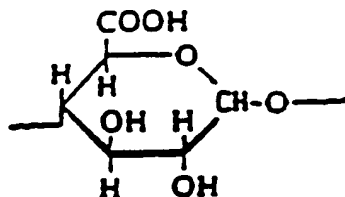
1. A process for the production of polycarboxylic acids or salts thereof from polysaccharides by conversion of at least part of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups and optionally at least
5 partial neutralization of the carboxylic acid groups formed by oxidation in a fluidized bed of which the fluidizing medium is a gas containing nitrogen dioxide, characterized in that the reaction is carried out under pressures of 0.5 bar to 12 bar and at a temperature in the range from the boiling point of the nitrogen dioxide under the particular pressure to 160°C and in that
10 nitrogen dioxide is used in a quantity of at least 2 mole equivalents, based on the alcohol groups to be oxidized and totalled over the reaction time.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that at least 15% and, more particularly, 25% to 100% of the primary alcohol groups of the polysaccharides are converted into carboxyl groups.
- 15 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that nitrogen dioxide, based on the alcohol groups to be oxidized and totalled over the reaction time, is used in a quantity of 3 mole equivalents to 50 mol equivalents and more particularly in a quantity of 4 mole equivalents to 20 mole equivalents.
- 20 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the fluidizing medium is circulated.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the fluidizing medium contains gaseous-oxygen-transferring oxidizing agent, more especially oxygen, and/or an inert gas, more especially nitrogen.
- 25 6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the concentration of nitrogen dioxide is 10% by volume to 98% by volume and more particularly 20% by volume to 90% by volume.
7. A process as claimed in any of claims 4 to 6, characterized in that the nitrogen dioxide is re-oxidized in a second reaction zone of the circulation
30 system or in situ by addition of a gaseous oxygen-transferring oxidizing agent

to the fluidizing medium.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it is carried out under a pressure of 0.8 bar to 9 bar and more particularly under a pressure of 1 bar to 3 bar.

5 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that starch, more especially potato starch, wheat starch, corn starch and/or tapioca starch, is used as the polysaccharide to be oxidized.

10 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that it is carried out over such a period that, on a statistical average, at least 15 mole-% of the oxidation product consists of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I:



(I)

15 11. A process as claimed in claim 10, characterized in that preferably at least 25 mole-% and, more preferably, at least 35 mole-% of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I are present in the molecule.

20 12. The use of the polycarboxylates produced by the process claimed in any of claims 1 to 11 as builders or co-builders in detergents or cleaners.

Replacement page

CLAIMS

1. A process for the production of polycarboxylic acids or salts thereof from polysaccharides by conversion of at least part of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups under pressures of 0.5 bar to 12 bar and at a temperature in the range from the boiling point of th nitrogen dioxide under the particular pressure to 160°C and optionally at least partial neutralization of the carboxylic acid groups formed, characterized in that the oxidation is carried out in a fluidized bed of which the fluidizing medium is a gas containing nitrogen dioxide and in that nitrogen dioxide is used in a quantity of at least 2 mole equivalents, based on the alcohol groups to be oxidized and totalled over the reaction time.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that at least 15% and, more particularly, 25% to 100% of the primary alcohol groups of the polysaccharides are converted into carboxyl groups.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that nitrogen dioxide, based on the alcohol groups to be oxidized and totalled over the reaction time, is used in a quantity of 3 mole equivalents to 50 mole equivalents and more particularly in a quantity of 4 mole equivalents to 20 mole equivalents.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the fluidizing medium is circulated.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the fluidizing medium contains gaseous-oxygen-transferring oxidizing agent, more especially oxygen, and/or an inert gas, more especially nitrogen.
6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the concentration of nitrogen dioxide is 10% by volume to 98% by volume and more particularly 20% by volume to 90% by volume.